

THE DETERMINATION OF OPTIMUM CONDITION FOR THE SYNTHESIS OF ALKYL MONOETHANOLAMIDE FROM PALM KERNEL OIL

Penentuan Kondisi Optimum Sintesis Alkil Monoetanolamida dari Minyak Inti Sawit

Hilyati, Wuryaningsih, M. Nasir, Tasrif, T. Beuna
Pusat Penelitian Kimia –LIPI, Kawasan PUSPIPTEK-Serpong

Received 20 June 2004; Accepted 28 June 2004

ABSTRACT

Synthesis of alkyl monoethanolamide from palm kernel oil was done by two steps reaction that are esterification and amidation. The esterification, that is the reaction between palm kernel oil and methanol with mole ratio of 1:3 using acid catalyst (H_2SO_4) 4 % at temperature $60^\circ C$ for two hours, results in methyl ester palm kernel oil. The methyl ester product was produced by amidation reaction on any variation of time, temperature, catalyst, catalyst concentration and ratio of the reactan. The best result of the synthesis (amide conversion of 98.15 %) was obtained at temperature of $160^\circ C$ for 6 hours with mole ratio of methyl ester palm kernel oil to ethanol amine (ratio of the reactan) 1 :1 using KOH catalyst 0.5 % and H_2SO_4 catalyst 0.5 %.

Keywords: *alkyl mono ethanol amide, surfactant, palm kernel oil, esterification, methyl ester, emulsifier.*

PENDAHULUAN

Akhir-akhir ini kebutuhan terhadap produk-produk yang ramah lingkungan semakin meningkat seiring dengan semakin ketatnya kebijaksanaan pemerintah mengenai pelestarian lingkungan hidup. Salah satu produk yang banyak permintaannya adalah surfaktan, hal ini dapat dimengerti mengingat semakin berkembangnya industri cat, tekstil, makanan, kosmetik dan industri kimia lainnya memang membutuhkan surfaktan sebagai bahan aditif [1].

Saat ini umumnya surfaktan disintesis dari turunan minyak bumi dan gas alam. Di samping sumber bahan bakunya yang tidak dapat diperbaharui juga surfaktan yang disintesis dari minyak bumi atau gas alam sukar terdegradasi oleh alam. Salah satu alternatif untuk mengatasi hal ini adalah dengan memanfaatkan minyak sawit sebagai bahan baku untuk pembuatan surfaktan. Minyak sawit selalu tersedia selama kelapa sawit masih ditanam, di samping itu surfaktan yang disintesis dari minyak sawit mudah terdegradasi oleh alam. Pada tahun 2010 Indonesia diperkirakan akan menjadi penghasil minyak sawit terbesar di dunia dengan produksi sekitar 15 juta ton. Perkiraan ini memungkinkan Indonesia menjadi produsen surfaktan ramah lingkungan. Hal ini tentunya akan memberi nilai tambah terhadap minyak sawit [1,2].

Surfaktan merupakan senyawa aktif penurunan tegangan permukaan (*surface active agent*) yang dapat dibuat secara sintesis kimia atau biokimia. Sifat tersebut disebabkan adanya gugus hidrofilik dan hidrofobik pada molekul surfaktan. Surfaktan telah digunakan sebagai bahan aktif, bahan pengumpul, pembasah, pembusa, emulsifier dan bahan penetrasi serta telah diaplikasikan secara luas pada berbagai bidang industri seperti industri farmasi, industri kosmetik, industri kimia, industri pertanian dan industri pangan.

Senyawa monoetanolamida yang umum digunakan adalah monoetanolamida yang dihasilkan dari minyak kelapa, sehingga dikenal sebagai coconut monoetanolamida yang masih merupakan bahan impor. Asam lemak yang mempunyai atom C_{16} – C_{18} berperan terhadap kekerasan dan sifat deterjensinya, sedangkan asam lemak C_{12} – C_{14} berperan sebagai pembusaan [2,3,4]. Komposisi asam lemak seperti di atas dimiliki oleh minyak inti sawit [5].

Dilihat dari komposisi minyak inti sawit dengan minyak kelapa kemiripan baik jumlah maupun kandungan asam lemak, khususnya asam oleat yang berfungsi sebagai pengeras, pada minyak inti sawit lebih tinggi dibandingkan dengan minyak kelapa. Komposisi minyak inti sawit dan minyak kelapa dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1 Perbandingan komposisi asam lemak dalam minyak inti sawit (PKO) dan minyak kelapa (CNO) [1,5]

Asam lemak	PKO (%)	CNO (%)
Kaproat	0,3	0,5
Kaprylat	3,9	7,5
Kaprat	4	7
Laurat	49,5	48
Myristat	16	16,5
Palmitat	8	8
Stearat	2,4	4
Oleat	13,7	5

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk menentukan kondisi optimum pembuatan monoetanol alkil amida dari minyak inti sawit dengan variasi waktu, temperatur, katalis, jenis katalis dan rasio reaktan.

METODE PENELITIAN

Bahan

Asam sulfat, potasium hidroksida, larutan thio, potasium iodida, asetat anhidrat, CCl_4 (semua diperoleh dari Merck), minyak inti sawit, etanol amina, sodium klorida dan sodium sulfat.

Peralatan

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini adalah 1 set alat reaktor gelas yang terdiri dari labu didih yang dilengkapi dengan kondensor dan pengaduk untuk proses esterifikasi dan amidasi.

Prosedur Kerja

Proses metilasi minyak inti sawit.

Minyak inti sawit dilakukan proses transesterifikasi dengan menambahkan metanol sebesar 1:3 dengan menggunakan katalis H_2SO_4 4 % (b/b). Proses dilakukan dalam reaktor gelas yang dilengkapi dengan pengaduk dan kondensor pada kecepatan 250 rpm, temperatur 60 °C selama 2 jam. Selanjutnya dilakukan proses pemurnian dan diperoleh metil ester minyak inti sawit [6,7]. Pada proses ini minyak inti sawit ada yang di-bleaching terlebih dahulu dan tanpa di-bleaching.

Proses amidasi.

Proses ini dilakukan dengan mereaksikan metil ester minyak inti sawit dengan etanol amina dengan rasio divariasi (1: 1, 1: 2, 1: 3 dan 1: 4) pada temperatur 140, 150, 160, 170 dan 180 °C selama 8 jam, selama proses dilakukan sampling setiap 15 menit sekali. Kemudian dilakukan variasi katalis, jenis katalis dan rasio reaktan. Untuk

mengamati proses sudah berlangsung optimal diamati jumlah bilangan ester, dimana bilangan ester relevan terhadap amida yang terbentuk. Kemudian amida yang terbentuk dimurnikan dengan cara pencucian menggunakan pelarut [8,9].

Analisis bilangan ester.

Dua gram contoh dilarutkan dalam 5 mL etanol, tambahkan indikator pp dan 0,1 N KOH-etanol sampai warna merah. Tambahkan 25 mL 0,4 N KOH-etanol refluks selama 1,5 jam. Bahan didinginkan dan selanjutnya dititrisi dengan 0,5 N larutan H_2SO_4 sampai warna hampir hilang (a mL). Buat larutan blanko dengan komposisi 5 mL etanol, 0,1 N KOH-etanol dan 25 mL 0,4 N KOH-etanol dengan cara yang sama (b mL).

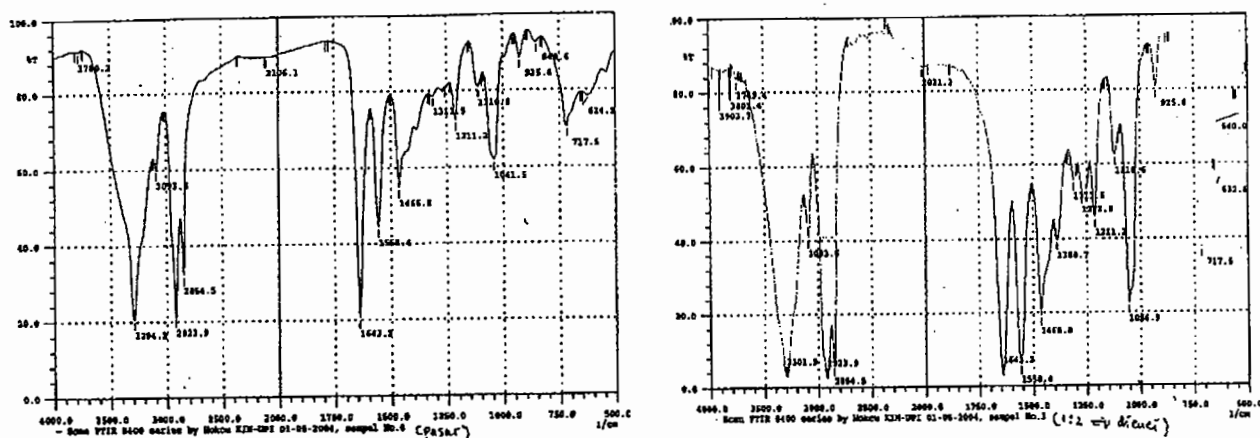
$$\text{Bil ester} = \frac{(a-b) \times 0,5 \text{ N KOH} \times \text{BM KOH}}{\text{Berat contoh}}$$

Analisis dilanjutkan dengan FTIR dan GC.

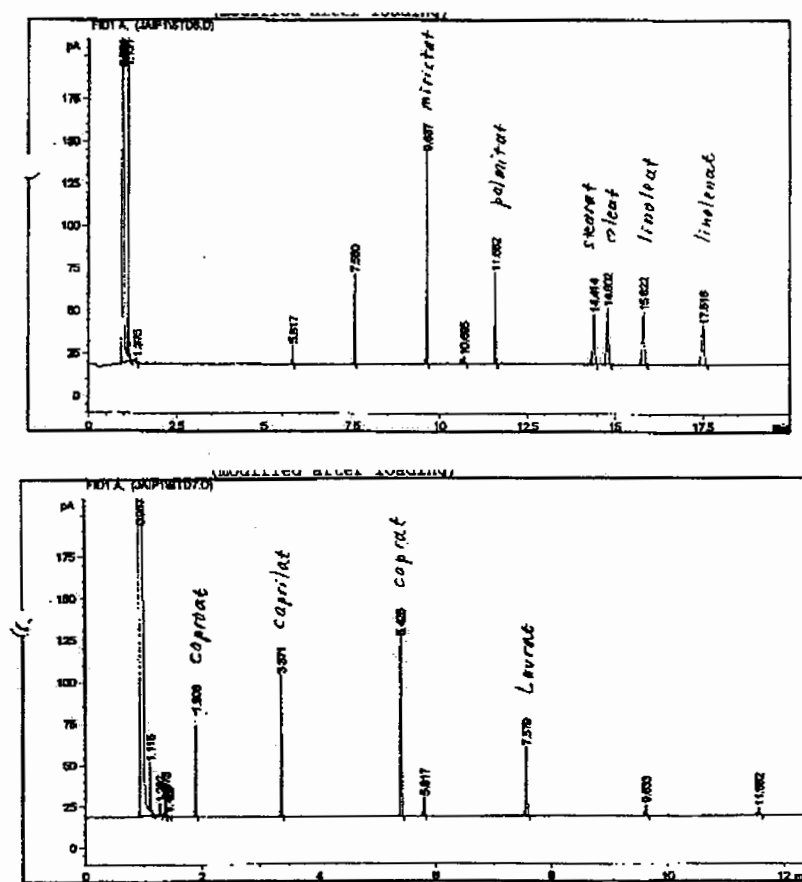
HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil analisis kualitatif dengan FTIR (Gambar 1) menunjukkan adanya senyawa amida dengan munculnya puncak NH stretch bebas pada daerah spektra 3294 cm^{-1} dan 3093 cm^{-1} , juga NH bending pada spektra 1643 cm^{-1} . Bila dibandingkan spektra monoetanolamida yang diperoleh dari pasar menunjukkan sama dengan spektra yang diperoleh dari hasil penelitian ini, sehingga dapat disimpulkan amidanya sudah terbentuk.

Selanjutnya dari hasil analisis metil ester minyak inti sawit dengan GC diperoleh kandungan masing-masing metil ester asam lemak adalah sebesar : kaproat 0,03 %, kaprilat 1,98 %, kaprat 2,66 %, laurat 43,18 %, miristat 16,06 %, palmitat 9,74 %, stearat 2,39 %, oleat 18,83 %, linoleat 2,98 % dan linolenat 2,18 %. Gambar 2 memperlihatkan kromatogram GC dari metil ester minyak inti sawit.



Gambar 1 Spektra (a) senyawa coco monoetanol amida yang diperoleh dari pasar dan (b) spektra senyawa PKO monoetanol amida hasil proses.



Gambar 2 Kromatogram GC dari metil ester minyak inti sawit

Pengaruh Temperatur Terhadap Pembentukan Amida

Secara kuantitatif analisis reaksi amidasi dilakukan dengan metode titrimetri untuk

menentukan jumlah bilangan ester sisa reaksi, dimana bilangan ester relevan terhadap amida yang terbentuk. Berdasarkan variasi temperatur pada perbandingan komposisi 1:1 antara metil ester

dan monoetanolamina dengan katalis H_2SO_4 (b/b) 1 % selama 8 jam dari proses yang dilakukan, diperoleh hasil seperti yang terlihat pada Gambar 3.

Pada Gambar 3 menunjukkan pada proses amidasi dipengaruhi oleh temperatur proses, temperatur yang relatif tinggi, reaksi amidasi akan berjalan semakin sempurna. Pada temperatur rendah yaitu 140 dan 150 °C penurunan bilangan esternya sangat lamban dan terjadi fluktuasi, fluktuasi ini menandakan bahwa reaksi amidasi yang belum stabil atau dapat dikatakan juga mungkin reaktannya tidak homogen. Bila dilihat secara keseluruhan perbedaan bilangan ester tidak terlalu menyolok, hanya pada reaksi awal yang terjadi perbedaan nyata. Dilihat dari konversi amida yang terbentuk tidak memperlihatkan perbedaan yang nyata yaitu pada temperatur 160 dan 170 °C dimana diperoleh konversi amida sebesar 98,15 %, untuk efisiensi proses dan energi yang digunakan, maka untuk proses selanjutnya digunakan waktu proses selama 6 jam dan temperatur operasi 160 °C. Pada Gambar 3 juga terlihat pada temperatur yang sangat tinggi yaitu temperatur 180 °C terjadi penurunan pembentukan amida ini mungkin disebabkan karena tekanan uap di dalam reaktor besar, sehingga kontak dengan reaktan akan berkurang.

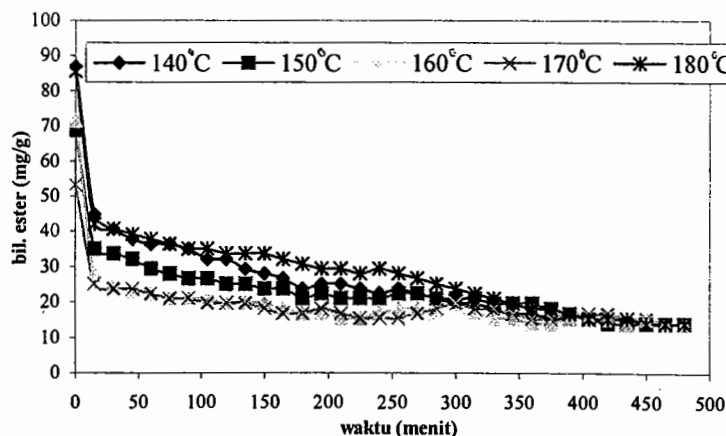
Pengaruh Konsentrasi Katalis Pada Pembentukan Amida

Dari Gambar 4 terlihat bahwa proses pembentukan monoetanolamida pada temperatur 170 °C dengan katalis H_2SO_4 0,1 % (b/b) diperoleh

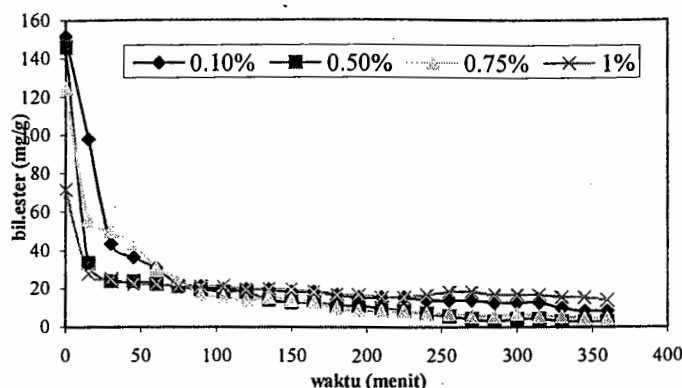
konversi sebesar 94,49 %, sedangkan katalis H_2SO_4 0,5 % , 0,75 % dan 1 % masing-masing diperoleh konversi amida sebesar 98,12 %, 96,63 % dan 80,39 %. Dari hasil proses konsentrasi H_2SO_4 yang paling baik digunakan adalah konsentrasi 0.5%. Jika konsentrasi katalis terlalu rendah maka kemungkinan berlangsungnya reaksi juga semakin lamban karena kemampuan untuk memutus ikatan pada metil ester agar bereaksi dengan etanolamina juga berkurang. Fungsi dari katalis ini adalah untuk menurunkan energi aktivasi sehingga dapat mempercepat reaksi. Pada Gambar 4 diperlihatkan pengaruh konsentrasi katalis terhadap pembentukan amida, selain itu juga terlihat bahwa setelah waktu 6 jam perubahan bilangan ester tidak begitu nyata atau relatif stabil.

Pengaruh Jenis Katalis Asam-Basa Terhadap Pembentukan Amida

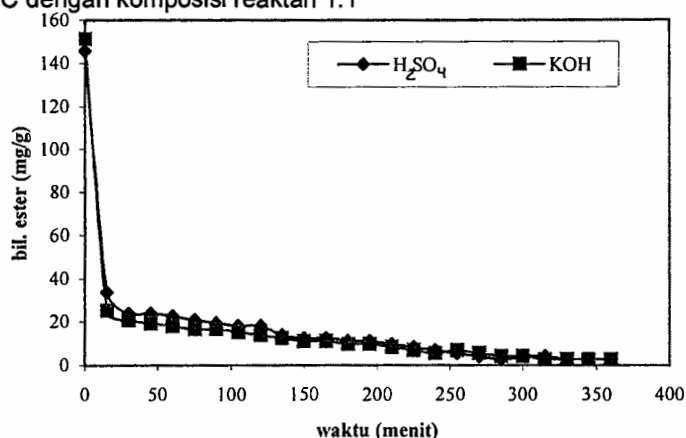
Pada umumnya katalis yang digunakan dalam pembuatan surfaktan jenis nonionik adalah katalis jenis basa (KOH) dan asam (H_2SO_4). Tujuan dari penggunaan katalis asam di atas adalah untuk membandingkan apakah katalis asam sama baiknya jika digunakan dalam pembuatan surfaktan jenis nonionik. Dengan perlakuan yang sama dalam waktu 6 jam, temperatur 160 °C dengan konsentrasi katalis KOH 0,5%, diperoleh konversi amida yang terbentuk adalah sebesar 98,15%. Pemilihan jenis katalis tergantung pada penggunaan produknya, jika untuk kosmetik sebaiknya digunakan katalis jenis basa karena biasanya di dalam formulasi kosmetik terkandung juga basa. Hasil dari variasi jenis katalis dapat dilihat pada Gambar 5.



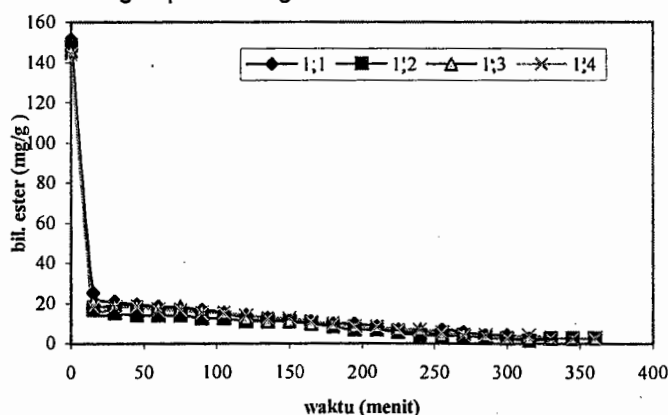
Gambar 3 Perbandingan hubungan waktu lawan bilangan ester pada variasi temperatur dengan komposisi reaktan 1 : 1 konsentrasi katalis 1 % H_2SO_4



Gambar 4 Perbandingan hubungan waktu lawan bilangan ester pada variasi konsentrasi katalis H_2SO_4 pada temperatur $160\text{ }^{\circ}C$ dengan komposisi reaktan 1:1



Gambar 5 Perbandingan hubungan waktu lawan bilangan ester dengan variasi jenis katalis yaitu H_2SO_4 dan KOH pada temperatur $160\text{ }^{\circ}C$ dengan perbandingan reaktan 1:1.

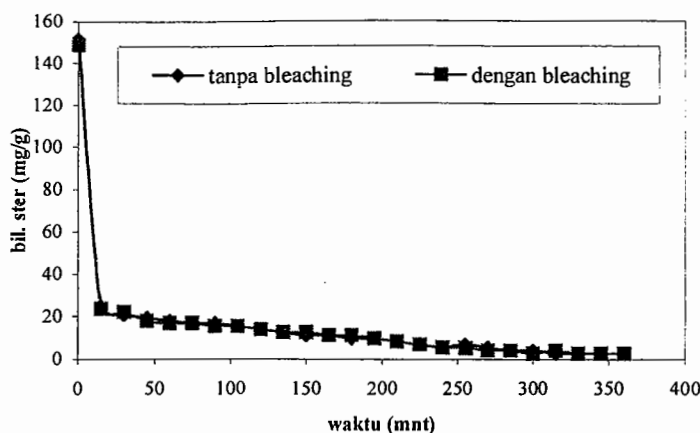


Gambar 6 Perbandingan hubungan waktu lawan bilangan ester dengan variasi perbandingan reaktan pada temperatur $160\text{ }^{\circ}C$ dengan konsentrasi katalis KOH 0.5%

Pengaruh Perbandingan Reaktan Terhadap Pembentukan Amida

Pada Gambar 6, dapat dilihat bahwa perbandingan reaktan yang semakin besar, konversi amida yang terbentuk tidak jauh berbeda. Pada perbandingan 1:1 konversi amida yang terbentuk pada temperatur $160\text{ }^{\circ}C$,

konentrasi katalis KOH 0,5% adalah 98,15 %, sedangkan pada 1:2 konversi akhir adalah 98,11 %, pada 1:3 konversi akhir adalah 98,07 %, dan pada perbandingan reaktan 1:4 konversi akhirnya adalah 98,07 %. Oleh karena itu untuk efisiensi reaktan, perbandingan reaktan yang dipilih adalah 1:1.



Gambar 7 Perbandingan hubungan waktu lawan bilangan ester pada temperatur 160 °C perbandingan reaktan 1 : 1 katalis KOH 0,5 %.

Pengaruh bleaching PKO terhadap warna produk akhir

Pada proses *bleaching* PKO dengan bentonit menghasilkan produk akhir dengan warna yang lebih baik jika dibandingkan dengan PKO yang tanpa di-*bleaching*. Hal ini disebabkan karena unsur-unsur pembawa warna diserap oleh bentonit, sehingga warna yang diperoleh lebih baik. Konversi amida yang terbentuk adalah 98,11%, tidak jauh berbeda dengan PKO tanpa *bleaching* yaitu 98,15%. Gambar 7 merupakan hasil perbandingan proses pada kondisi optimum antara PKO yang di-*bleaching* dengan PKO tanpa *bleaching*.

KESIMPULAN

Kondisi proses optimum yang didapat dari penelitian ini adalah temperatur yang terbaik adalah 160 °C, konsentrasi katalis asam (H_2SO_4) maupun basa (KOH) adalah 0,5 % (b/b) pada perbandingan komposisi reaktan 1 : 1 selama 6 jam. Dari warna produk yang dihasilkan, di-*bleaching* lebih baik dibandingkan tanpa di-*bleaching*.

DAFTAR PUSTAKA

1. Nuryanto, E., 1996, Pembuatan Senyawa N-Etanolalkil Amida dari Asam Lemak Sawit, *Jurnal Penelitian Kelapa Sawit*, 4(1) 37-45.

2. Anonim, 1999, *Pola Pengembangan Industri Oleokimia di Indonesia*, Direktorat Industri Kimia Organik dan Agrokimia Direktorat Jendral Industri Kimia, Argo dan Hasil Hutan, Departemen Perindustrian dan Perdagangan, Jakarta.
3. Cherez, C., *Oleochemical (Coco Diethanol-amide)*, website : <http://www.chemrez.com>
4. Kirk-Othmer, 1996, *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol 2, 346-356
5. Yuliasari, Guritno, R.P., dan Herawan, T., 1997, Asam Lemak Sawit Distilasi Sebagai Bahan Baku Pembuatan Sabun Transparan, *Indonesian J. Oil Palm Res.*, 5(3), 205-213.
6. Hilyati, Wuryaningsih, Irawan, Y., dan Astrini, N., 2001, *Proses Transesterifikasi Minyak Jarak Sebagai Bahan Baku Biodiesel*, Laporan Teknis Pusat Penelitian Kimia LIPI Jakarta.
7. Darmoko, D dan Cheryan, M., 2000, *J. Am. Oil Chem.Soc.*, 77, 1269 – 1272.
8. Parella, J.E., and Komar, J., 2003, *Alkanolamides*, US Patent no 6.531.443.
9. Fearheller, S.H., Bistline Jr., R.G., and Bilyk, A., 1994, *JAOCS*, 71, 8, 863-866